



Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

(12) PATENTSCHRIFT A5

(21) Gesuchsnummer: 1882/90

(73) Inhaber:  
Alusuisse-Lonza Services AG 8034 Zürich  
Zustelladresse: Neuhausen am Rheinfall

(22) Anmeldungsdatum: 06.06.1990

(24) Patent erteilt: 15.04.1993

(72) Erfinder:  
Nägeli, Hans-Rudolf, Neuhausen am Rheinfall  
Rüegg, Kurt, Bülach  
Pietzsch, Joachim, Neuhausen am Rheinfall

(45) Patentschrift  
veröffentlicht: 15.04.1993

(54) Behälter mit Barriereeigenschaften.

(57) Behälter, beispielsweise zur Aufnahme von Nahrungsmitteln. Der Behälter weist Barriereeigenschaften bezüglich Gasen auf und ist aus einem thermoformbaren oder streckziehfähigen Verbundlaminat mit einer siegelfähigen Kunststoffinnenschicht und einer Kunststoffaussenschicht und gegebenenfalls weiteren Kunststoffschichten zwischen der Kunststoffinnenschicht und der Kunststoffaussenschicht hergestellt. Zwischen der Kunststoffinnenschicht und der Kunststoffaussenschicht ist wenigstens eine durch Vakuumdünnschichttechnik aufgebrachte Schicht eines Oxides von Metallen oder Halbmetallen oder eines Gemisches von Oxiden von Metallen und/oder Halbmetallen angeordnet.

### Beschreibung

Vorliegende Erfindung betrifft Behälter mit Barriereeigenschaften bezüglich Gasen und Dämpfen, aus einem thermoformbaren oder streckziehfähigen Verbundlaminat enthaltend eine siegelfähige Kunststoffinnenschicht und eine Kunststoffaussenschicht, Verfahren zur Herstellung der Behälter und die Verwendung der Behälter.

Es ist bekannt, Behälter, beispielsweise für die Verpackung von verderblichen Gütern in Behälter hoher Steifigkeit zu verpacken, wobei die in solchen Behältern verpackten Güter, beispielsweise Nahrungsmittel, gegen äußere mechanische, chemische, physikalische oder mikrobielle Einflüsse, wie z.B. Stoss, Oxidation, Licht oder Verderb geschützt werden. In vielen Fällen erweist es sich als zwingend, einen Durchtritt von Gasen oder Dämpfen durch das Verpackungsmaterial hindurch zu vermeiden, wobei hier insbesondere die Langzeitlagerung angesprochen ist. Eine Möglichkeit solche Verpackungsmaterialien zur Verfügung zu stellen, besteht darin, dass Lamine mit Kunststoffschichten und einer dazwischenliegenden dünnen Aluminiumschicht angewendet werden.

Solche Lamine lassen sich aber nur beschränkt verwenden, da ein Verstreichen in der Regel nur in engen Grenzen möglich ist. Zudem sind solche Lamine für Behälter, die mit Mikrowellen beaufschlagt werden ebenfalls weniger geeignet. Um Barriereeigenschaften zu erzielen wurden bis anhin beispielsweise die Wandstärken erhöht und/oder ökologisch nicht unbedenkliche Schichten, z.B. enthaltend Polyvinylidenchlorid, in das Laminat eingebaut.

In der EP 0 187 512 wird ein büchsenförmiges Behältnis aus einem Laminat das seinerseits aus einem Film, einer unterstützenden Schicht und einer Schicht aus Siliciumoxid, welches durch Vakuumverdampfung oder Spritzen aufgetragen wurde, aufgebaut ist, beschrieben. Die Büchse ist für Licht und Mikrowellen transparent. Solche Lamine eignen sich jedoch nur zur Herstellung von Büchsen durch ein Wickelverfahren.

Es wurde gefunden, dass die Nachteile, die sich durch die bekannten Lamine ergeben, zu überwinden sind.

Dies wird mit Behältern nach vorliegender Erfindung erreicht, die dadurch gekennzeichnet sind, dass zwischen der Kunststoffinnenschicht und der Kunststoffaussenschicht wenigstens eine Schicht eines Oxides eines Metalls oder Halbmetalls oder eines Gemisches von Oxiden von Metallen und/oder Halbmetallen angeordnet ist, die auf wenigstens eine Kunststoffschicht aufgebracht ist.

Unter Kunststoffinnenschicht und Kunststoffaussenschicht werden Folien, Folienverbunde oder Lamine, enthaltend beispielsweise die Werkstoffe Polyolefine, wie Polyethylen oder Polypropylen; Polyester, wie Polyethylenterephthalat; Polyvinylchlorid; Polystyrol; Polyamide oder Copolymerisate genannter Werkstoffe verstanden. Zu den Beispielen von Werkstoffen, die ganz besonders bevorzugt sind, gehören Polyethylenterephthalat, Polypropylen, Polyethylen, Polyamid PA 6, PA 66 oder PA 12. Die Dicke der einzelnen Kunststoffschichten kann

beispielsweise von 8 bis 2000  $\mu\text{m}$  betragen, zweckmäßig sind Dicken von 10 bis 600  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 10 bis 400  $\mu\text{m}$  und insbesondere 10 bis 40  $\mu\text{m}$ .

Geeignet sind beispielsweise uniaxial oder biaxial orientierte Kunststoff-Folien, insbesondere aus den vorstehend genannten Werkstoffen. Unter den Folien sind die biaxial orientierten Folien wiederum besonders geeignet.

In der Praxis finden auch Lamine oder Folienverbunde Verwendung, die aus biaxial orientierten Folien aus Polypropylen, Polyethylen oder Polyestern aufgebaut sind, wobei die einzelnen Folien zweckmäßig in einer Dicke von 8 bis 400  $\mu\text{m}$ , bevorzugt 10 bis 200  $\mu\text{m}$  und insbesondere von 10 bis 40  $\mu\text{m}$  angewendet werden.

Damit umfasst sind auch Lamine aus genannten Werkstoffen, die beispielsweise durch Coextrusion, Extrusionsbeschichtung oder Kaschieren hergestellt worden sind.

Entsprechend können zwischen den Folien an sich bekannte Kaschierdebe, Haftvermittler und dergleichen vorgesehen werden.

Zwischen der Kunststoffinnenschicht und der Kunststoffaussenschicht können weitere Kunststoffschichten, beispielsweise in Form von Folien oder Lamine angeordnet sein.

Bevorzugt sind demnach Behälter, bei denen die Kunststoffinnenschicht und die Kunststoffaussenschicht eine Folie, ein Folienverbund oder ein Laminat darstellen.

Weiter können die Behälter zwischen einzelnen Kunststoffschichten oder zwischen allen Kunststoffschichten einen Haftvermittler und/oder einen Kleber aufweisen.

Die Oxide gemäss der Erfindung können direkt auf die Kunststoffschichten oder unter Zwischenschaltung eines Haftvermittlers aufgebracht werden.

Als Haftvermittler können beispielsweise an sich bekannte Stoffe angewendet werden. Geeignete Kleber sind an sich bekannt und sind beispielsweise lösungsmittelhaltige oder lösungsmittelfreie Kleber z.B. auf der Basis Epoxy-Phenol.

Der oben beschriebene Behälter ist in einer zweckmässigen Form gekennzeichnet, durch eine Schicht oder Schichten des oder der Oxide in einer Dicke von jeweils 5 bis 500 nm, bevorzugt von 10 bis 200 nm und insbesondere von 20 bis 150 nm (nm = Nanometer).

Als Oxide von Metallen oder Halbmetallen können beispielhaft die Oxide von Silicium, Aluminium, Chrom, Tantal, Nickel, Molybdän und Blei genannt werden. Als bevorzugte Oxide eines Metalls oder Halbmetalls können die Oxide des Siliciums mit der allgemeinen Formel  $\text{SiO}_x$ , wobei x eine Zahl von 1 bis 2 darstellt, oder die Oxide des Aluminiums der allgemeinen Formel  $\text{AlO}_y$ , wobei y eine Zahl von 0,2 bis 1,5 darstellt, angewendet werden.

Besonders bevorzugt sind die Oxide des Siliciums mit der allgemeinen Formel  $\text{SiO}_x$ , wobei x eine Zahl von 1 bis 2 ist.

Die Schicht aus den Oxiden wird durch eine Vakuumdünnschichttechnik, vorzugsweise auf der Basis von Elektronenstrahlverdampfen oder Wider-

standsheizen oder induktives Heizen aus Tiegeln aufgebracht. Bevorzugt ist das Elektronenstrahlverdampfen. Die beschriebenen Verfahren können reaktiv und/oder mit Ionenunterstützung gefahren werden.

Behälter nach vorliegender Erfindung weisen typischerweise folgenden Schichtaufbau des Verbundes auf:

- a) Siegelfähige innere Schicht in Form einer Folie oder eines Folienverbundes oder eines Laminates
- b) Haftvermittler
- c) Oxidschicht
- d) Haftvermittler und/oder Kleber
- e) Oxidschicht
- f) Äussere Schicht in Form einer Folie oder eines Folienverbundes oder eines Laminates
- oder
- a') Siegelfähige innere Schicht, wie a)
- b') Oxidschicht
- c') Haftvermittler und/oder Kleber
- d') Oxidschicht
- e') Äussere Schicht wie f)
- oder
- a'') Siegelfähige innere Schicht, wie a)
- b'') Haftvermittler
- c'') Oxidschicht
- d'') Haftvermittler und/oder Kleber
- e'') Oxidschicht
- f'') Haftvermittler
- g'') Äussere Schicht wie f)
- oder
- a''') Siegelfähige innere Schicht wie a)
- b''') Haftvermittler
- c''') Oxidschicht
- d''') Haftvermittler und/oder Kleber
- e''') Äussere Schicht wie f)
- oder
- a'''')) Siegelfähige innere Schicht wie a)
- b'''')) Haftvermittler und/oder Kleber
- c'''')) Oxidschicht
- d'''')) Äussere Schicht wie f)
- oder
- a''''')) Siegelfähige innere Schicht wie a)
- b''''')) Haftvermittler und/oder Kleber
- c''''')) Oxidschicht
- d''''')) Haftvermittler
- e''''')) Äussere Schicht wie f)

Die innere und die äussere Schicht, wie auch allfällige Zwischenschichten bestehen zweckmässig aus jeweils denselben Werkstoffen. Damit ist die Recyclingfähigkeit verbessert oder sichergestellt.

Sowohl die innere wie auch die äussere Schicht kann bevorzugt eine Folie aus uni- oder biaxial orientiertem Polyethylenterephthalat oder Polypropylen in einer Schichtdicke von 5 bis 100 µm, insbesondere von 8 bis 40 µm, sein.

Mit innerer Schicht, an anderer Stelle Kunststoffinnenschicht genannt, ist die auf die Innensei-

te des Behälters zu liegen kommende Schicht gemeint. Entsprechend betrifft der Ausdruck äussere Schicht, an anderer Stelle Kunststoffaußenschicht genannt, die Schicht des Laminates, welche die Aussenseite des Behälters bildet. Zur Ausbildung eines mit Deckel verschlossenen Behälters ist die Kunststoffinnenschicht zweckmässig aus einem siegelbaren Werkstoff.

Die Erfindung umfasst auch ein Verfahren zur Herstellung eines Behälters mit Barriereeigenschaften bezüglich Gasen und Dämpfen aus einem thermoformbaren oder aus einem streckziehfähigen Verbundlaminat, enthaltend eine siegelfähige Kunststoffinnenschicht und eine Kunststoffaußenschicht, das dadurch gekennzeichnet ist, dass ein Verbundlaminat, enthaltend wenigstens eine durch Vakuumdünnschichttechnik auf wenigstens eine Kunststoffschicht zwischen der Kunststoffinnenschicht und der Kunststoffaußenschicht angeordnete Schicht eines Oxides eines Metalles oder Halbmetalles oder eines Gemisches von Oxiden von Metallen und/oder Halbmetallen, durch Tiefziehen, Streckziehen oder kombiniertes Tiefziehen und Streckziehen zu einem Behälter verformt wird.

Bevorzugt wird ein Verfahren, umfassend das Tiefziehen, das Tief-Streckziehen und das Streckziehen nacheinander, mit gesteuerter Niederhaltekraft des Niederhalters.

Bei diesem Verfahren wird bevorzugt, dass der Tiefziehschritt mit einer Niederhaltekraft des Niederhalters derart erfolgt, dass das zum Tiefziehschritt benötigte Laminat Material aus dem Bereich der Matrize und des Niederhalters nachgezogen wird, dass der Tiefzieh-Streckziehschritt mit einer Niederhaltekraft des Niederhalters derart erfolgt, dass das benötigte Laminat-Material nur noch teilweise nachgezogen und gleichzeitig gestreckt wird und dass der Streckziehschritt mit einer Niederhaltekraft des Niederhalters derart erfolgt, dass kein Laminat-Material aus dem Bereich der Matrize und des Niederhalters nachzieht und dass das im Bereich zwischen Matrize und Stempel befindliche Material gestreckt wird.

Der Tiefzieh-Streckziehschritt kann so verstanden werden, das zur Ausformung des herzustellenden Behälters zwischen Formwerkzeug und Stempel notwendige Material nur noch teilweise nachgezogen wird und durch gleichzeitiges Strecken die jeweilige Behältertiefe erreicht wird.

Dieses letztere Verfahren ist an sich bekannt und wird in der europäischen Patentanmeldung 0 455 584 beschrieben. Bevorzugte Ausbildungsfomren lassen sich dort entnehmen.

Behälter nach der Erfindung können auch auf andere an sich bekannte Weisen hergestellt werden. Solche Verfahren sind, in nicht abschliessender Aufzählung, das Thermoformen oder ein Verfahren wie in der EP-A 0 140 282 beschrieben. Gemäss letzterem Verfahren wird der Behälter in einer Matrize mit einem Stempel unter Ausbildung von Falten in Form gebracht.

Die Behälter nach vorliegender Erfindung zeichnen sich durch gute Barriereeigenschaften gegen Gase und Dämpfe aus und sind für Mikrowellen und Licht transparent. Deshalb sind die Behälter geeig-

net zur Aufnahme von Materialien, die gegen eintrende Gase oder Dämpfe empfindlich sind oder zur Aufnahme von Materialien, die Gase oder Dämpfe abgeben können. Auch geeignet sind die Behälter zur Aufnahme von Materialien, die durch Wärmebehandlung gegen mikrobiellen Angriff geschützt werden müssen.

Insbesondere sind die Behälter zur Aufnahme von Lebensmitteln oder Nahrungsmitteln geeignet, wobei der Inhalt auch im Behälter selbst sterilisierbar und/oder wiedererwärmbar ist. Durch die Barrierefunktion gegen Gase und Dämpfe sind in solchen Behälter befindliche Nahrungsmittel viel weniger dem Verderb ausgesetzt.

#### Beispiele

1. In einer Elektronenstrahlverdampfungsanlage wird eine Polyethylenphthalatfolie in einer Dicke von 12 µm als Substrat eingelegt. Die Reaktionskammer wird auf unter  $10^{-2}$  mbar evakuiert. In einem Tiegel wird als sogenanntes Targetmaterial Siliciummonoxid vorgelegt. Dieses Material wird mittels eines Elektronenstrahles von ca. 10 kW aufgeheizt, wobei das Siliciummonoxid verdampft. Das gasförmige Silicium in oxidischer Form kondensiert auf der gekühlten Folienoberfläche und reagiert gleichzeitig mit in der Vakuumkammer noch vorhandenem Sauerstoff zu einem Siliciumoxid der überwiegenden Formel  $\text{SiO}_x$ , wobei x einen durchschnittlichen Wert von 1,6 aufweist.

Die abgeschiedene Schicht wird auf eine Dicke von 100 nm begrenzt.

Aus dieser beschichteten Polyethylenphthalat-Folie wird ein Verbundlaminat hergestellt, enthaltend die Schichten

- a) eine orientierte oPP-Folie der Dicke von 20 µm, die mittels Lackkaschierung unter Anwendung eines Haftvermittlers auf
- b) die  $\text{SiO}_x$ -Schicht der oben beschriebenen Polyethylenphthalat-Folie aufgebracht wird, und auf den Verbund wird dann
- c) eine Polypropylenschicht der Dicke von 400 µm mit einem Kleber gegenkaschiert.

2. Beispiel 1 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass statt einer Polyethylenphthalat-Folie eine Folie gleicher Stärke aus orientiertem Polypropylen mit dem Siliciumoxid beschichtet wird. Der Aufbau der weiteren Schichten stimmt mit Beispiel 1 überein.

3. Aus beiden Folien wurden Rondellen ausgestanzt und durch Thermoformen zu Behältern verarbeitet. Die Verarbeitungstemperatur beträgt ca. 180°C und das Verhältnis Behälterdurchmesser zur Behältertiefe 3:1, die Seitenwände des Behälters sind 30° zur Senkrechten geneigt, der obere Durchmesser des Behälters beträgt 80 mm.

#### Patentansprüche

1. Behälter mit Barriereeigenschaften bezüglich Gasen, aus einem thermoformbaren oder streckziehfähigen Verbundlaminat, enthaltend eine siegel-

fähige Kunststoffinnenschicht und eine Kunststoffaussenschicht, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen der Kunststoffinnenschicht und der Kunststoffaussenschicht wenigstens eine Schicht eines Oxides von Metallen oder Halbmetallen oder eines Gemisches von Oxiden von Metallen und/oder Halbmetallen angeordnet ist, die auf wenigstens einer Kunststoffschicht aufgebracht ist.

5 2. Behälter gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schicht oder die Schichten des oder der Oxide eines Metalles oder Halbmetalles eine Dicke von jeweils 5 bis 500 nm (Nanometer) aufweisen.

10 3. Behälter gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxide eines Metalles oder Halbmetalles die Oxide des Siliciums mit der allgemeinen Formel  $\text{SiO}_x$ , wobei x eine Zahl von 1 bis 2 darstellt, oder die Oxide des Aluminiums der allgemeinen Formel  $\text{AlO}_y$ , wobei y eine Zahl von 0,2 bis 1,5 darstellt, angewendet werden.

15 4. Behälter gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Kunststoffinnenschicht und die Kunststoffaussenschicht eine Folie oder ein Laminat darstellen.

20 5. Behälter gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen den Kunststoffschichten und/oder zwischen der Kunststoffschicht und der Oxidschicht ein Haftvermittler angeordnet ist.

25 6. Behälter gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Behälter die Schichtaufbauten

a) Siegelfähige innere Schicht in Form einer Folie oder eines Folienverbundes oder eines Laminates

b) Haftvermittler

c) Oxidschicht

d) Haftvermittler und/oder Kleber

e) Oxidschicht

f) Äussere Schicht in Form einer Folie oder eines Folienverbundes oder eines Laminates

oder

a') Siegelfähige innere Schicht, wie a)

b') Oxidschicht

c') Haftvermittler und/oder Kleber

d') Oxidschicht

e') Äussere Schicht wie f)

oder

a'') Siegelfähige innere Schicht, wie a)

b'') Haftvermittler

c'') Oxidschicht

d'') Haftvermittler und/oder Kleber

e'') Oxidschicht

f'') Haftvermittler

g'') Äussere Schicht wie f)

oder

a''') Siegelfähige innere Schicht wie a)

b''') Haftvermittler

c''') Oxidschicht

d''') Haftvermittler und/oder Kleber

e''') Äussere Schicht wie f)

oder

a''') Siegelfähige innere Schicht wie a)

b''') Oxidschicht

c''') Haftvermittler und/oder Kleber

d''') Äussere Schicht wie f)

oder

a'') Siegelfähige innere Schicht wie a)  
b'') Haftvermittler und/oder Kleber

c'') Oxidschicht

d'') Äussere Schicht wie f)

oder

5

a'') Siegelfähige innere Schicht wie a)

b'') Haftvermittler und/oder Kleber

c'') Oxidschicht

d'') Haftvermittler

e'') Äussere Schicht wie f)

10

aufweisen.

7. Verfahren zur Herstellung eines Behälter nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Verbundlaminat, enthaltend wenigstens eine durch Vakuumdünnschichttechnik auf wenigstens eine Kunststoffschicht, zwischen der Kunststoffinnenschicht und der Kunststoffaussenschicht angeordnete Schicht eines Oxides eines Metalles oder Halbmetalles oder eines Gemisches von Oxiden von Metallen und/oder Halbmetallen, durch Tiefziehen, Streckziehen oder kombiniertes Tiefziehen und Streckziehen zu einem Behälter verformt wird.

15

8. Verfahren gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Vakuumdünnschichttechnik ein Verfahren auf der Basis von Elektronenstrahlverdampfung umfasst.

20

9. Verwendung eines Behälters nach Anspruch 1, zur Aufnahme von Materialien, die gegen eintretende Gase oder Dämpfe empfindlich sind oder zur Aufnahme von Materialien, die Gase oder Dämpfe abgeben und/oder die im Behälter durch Wärmebehandlung gegen mikrobiellen Angriff geschützt werden müssen.

25

30

35

40

45

50

55

60

65